

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①0 **DE 196 14 424 A 1**

②1 Aktenzeichen: 196 14 424.8  
②2 Anmeldetag: 12. 4. 96  
④3 Offenlegungstag: 16. 10. 97

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 K 5/5313**  
C 08 K 5/3492  
C 08 K 5/3445  
C 08 L 67/00  
C 09 K 15/32  
C 09 K 15/30  
C 09 K 3/16

DE 196 14 424 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Jenewein, Elke, Dipl.-Ing., 86368 Gersthofen, DE;  
Kleiner, Hanss-Jerg, Dr., 61476 Kronberg, DE;  
Wanzke, Wolfgang, Dr., 86405 Meitingen, DE;  
Budzinsky, Winfried, 65812 Bad Soden, DE

⑤4 Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Polymere

⑤7 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Polymere, insbesondere für Polyester, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält, und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der in der Beschreibung definierten Formel (III) bis (VII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält.

DE 196 14 424 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination, die Calcium-, Aluminium- oder Zinkphosphinate und bestimmte synergistisch wirkende stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

Polymere werden häufig dadurch flammwidrig ausgerüstet, daß man diesen phosphorhaltige oder halogenhaltige Verbindungen oder Gemische davon zusetzt. Auch Gemische von phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen werden oft als Flammhemmer verwendet.

Alkalisalze von Phosphinsäuren sind bereits als flammhemmende Zusätze für Polyester vorgeschlagen (DE-A-22 52 258). Sie müssen in Mengen bis zu 30 Gew.-% eingebracht werden und haben zum Teil einen ungünstigen korrosionsfördernden Einfluß auf die Verarbeitungsmaschinen.

Weiterhin sind die Salze von Phosphinsäuren mit einem Alkalimetall oder einem Metall aus der zweiten oder dritten Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems zur Herstellung flammwidriger Polyamid-Formmassen eingesetzt worden, insbesondere die Zinksalze (DE-A-24 47 727).

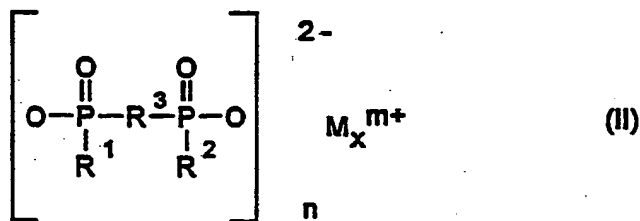
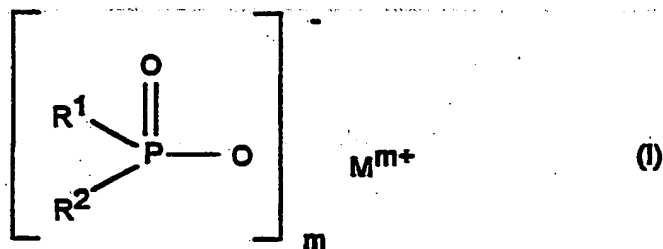
Calcium- und Aluminiumphosphinate haben sich in Polyestern als besonders wirksam erwiesen (EP-A-699 708). Allerdings ist die Herstellung dieser Phosphinate im technischen Maßstab relativ aufwendig und teuer, was die Einsatzmöglichkeiten der Produkte als Flammhemmer für Kunststoffe sehr stark limitiert.

Auch Kombinationen der genannten Phosphinsäuresalze mit den Stickstoffbasen Melamin, Dicyandiamid und Guanidin sind als Flammhemmer für verschiedene Kunststoffe vorgeschlagen worden (EP-A-6 568). Dabei wurden Mischungen mit bestimmten molaren Mengenverhältnissen von Phosphor und Stickstoff als besonders wirksame Flammhemmer gefunden.

Die genannten Stickstoffverbindungen wirken sich jedoch sehr nachteilig auf das Eigenschaftsbild der Kunststoffe aus oder sind in bestimmten Kunststoffen (z. B. Polyester) schlecht oder gar nicht verarbeitbar. Nachteilig sind z. B. mangelnde Temperaturstabilität, zu hohe Flüchtigkeit, starke Basizität und mangelnde Verträglichkeit mit dem Kunststoff.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bestimmte Stickstoffverbindungen mit höherer Temperaturstabilität und geringerer Flüchtigkeit, trotz z. T. niedrigeren Stickstoffgehalts als bei den in EP-A-6 568 genannten, in Kombination mit Calcium-, Aluminium- und Zinkphosphinaten eine besonders gute Flammenschutzwirkung zeigen und sich besonders mit Polyestern gut verarbeiten lassen. Die Mischungen dieser Stickstoffverbindungen mit den Ca-, Al- und Zn-phosphinaten ergeben durch synergistische Wirkung eine deutlich preiswertere Flammschutzrüstung für Polymere, insbesondere für Polyester, als die Phosphinate allein.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Polymere, insbesondere für Polyester, die als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2$   $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$ -Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phenyl;

$\text{R}^3$   $\text{C}_1$ — $\text{C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentyl, n-Octylen, n-Dodecylen;  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$ -Arylen, z. B. Phenyl, Naphthyl; -Alkylarylen, z. B. Methylphenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthyl, Ethyl-naphthyl, tert.-Butyl-naphthyl; -Arylalkylen, z. B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;

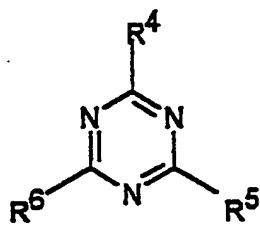
M Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-Ionen;

m 2 oder 3;

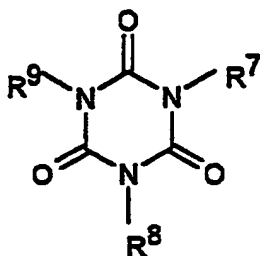
n 1 oder 3;

x 1 oder 2

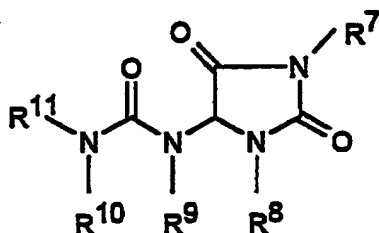
bedeuten,  
und die als Komponente B eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VII) oder eine Mischung der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen enthält,



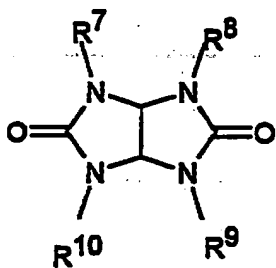
(III)



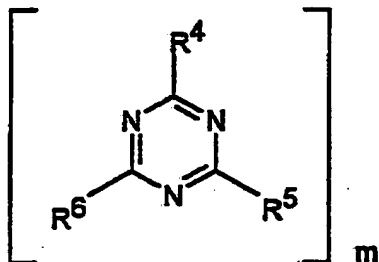
(IV)



(V)



(VI)



$\cdot x_n$

(VII)

worin  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  folgende Bedeutung haben können: Wasserstoff,  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_5-C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2-C_8$ -Alkenyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6-C_{12}$ -Aryl sowie  $-O-R^4$  und  $-N(R^4)R^5$  (ausgenommen Melamin,  $R^4$  bis  $R^6 = H$ ) bzw. N-alicyclisch oder N-aromatisch. N-alicyclisch bezeichnet in diesem Fall ringförmige N-Verbindungen wie Pyrrolidin, Piperidin, Imidazolidin, Piperazin usw., N-aromatisch bezeichnet heteroaromatische Ringverbindungen wie Pyrrol, Pyridin, Imidazol, Pyrazin usw.

$R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  kennzeichnen die gleichen Gruppen wie  $R^4$  bis  $R^6$ , mit Ausnahme der Substituenten  $-N(R^4)R^5$ , N-alicyclisch und N-aromatisch.

Im folgenden bezeichnet der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere.

Die Phosphinsäuresalze, die in wäßrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise: Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure,

Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenylphosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, die in der EP-A-699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei in wäßriger Lösung mit Metallocarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel I oder des Diphosphinsäuresalzes der Formel II kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art der Komponente B und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung können je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z. B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozeß der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polymere nicht flüchtig.

Als Komponente B enthält die synergistische Flammenschutzmittel-Kombination eine Stickstoffverbindung der Formel (III) bis (VII) oder ein Gemisch der durch die Formeln bezeichneten Verbindungen. Formel (VII) kennzeichnet Addukte der Triazinverbindungen (III) (einschließlich Melamin) mit geeigneten Säuren, wobei m und n jeweils 1 oder 2 sein können.

Beispiele für solche Verbindungen sind Melamincyanurat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminindiborat usw.

Ebenfalls als Komponente B eingesetzt werden können oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, wie sie in der EP-A-584 567 beschrieben sind.

Bevorzugte Stickstoffverbindungen im Sinne der Erfindung sind Benzoguanamin (Formel III,  $R^4 = \text{Phenyl}$ ,  $R^5 = R^6 = -\text{NH}_2$ ), Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (Formel IV,  $R^7 = R^8 = R^9 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), Allantoin (Formel V,  $R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = R^{11} = \text{H}$ ), Glycoluril (Formel VI,  $R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = \text{H}$ ) sowie Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melaminpyrophosphat (alle Typ Formel VII).

Die als Komponente B eingesetzten Stickstoffverbindungen werden, z. T. industriell, nach bekannten Verfahren hergestellt.

Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Stickstoffverbindung (Komponente B) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das fertige Polymercompound. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinats (Komponente A) sowie vom Typ der Stickstoffverbindung selbst ab und kann durch Versuche leicht bestimmt werden. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Polymere für die Verwendung der erfindungsgemäßen synergistischen Flammenschutzmittel-Kombination sind Polyester. Dies sind Polymere, die sich wiederholende, über eine Estergruppe verbundene Einheiten in der Polymerkette enthalten. Besonders geeignete Polyester sind beispielsweise in "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, ed. Barbara Elvers, Vol. 21 A, Kapitel "Polyesters" (S. 227-251), VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York 1992" beschrieben, worauf ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die flammhemmenden Komponenten A und B können in Kunststoff-Formmassen eingearbeitet werden, indem z. B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze A und B einem fertigen Polymergranulat beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

Bei Polyesterern beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze A und B auch bereits während der Polykondensation in die Polyesterformmasse gegeben werden.

Den Formmassen können neben den flammhemmenden Komponenten A und B auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in der EP-A-584 567 angegeben.

Die flammwidrigen Kunststoffmassen, insbesondere die Polyesterformmassen, eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen Fäden und Fasern, z. B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

## Beispiele

### 1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polyester (Granulate):

Polybutylenterephthalat:

Celanex® 2300 GV1/30 (Hoechst Celanese, USA) enthält 30% Glasfasern.

Celanex® 2500 (Hoechst Celanese, USA), enthält keine Füll- bzw. Verstärkungsstoffe.

Aluminiumsalz der Ethylmethylphosphinsäure (pulverförmig), im folgenden als MEPAL bezeichnet.

Stickstoffhaltige Synergisten (pulverförmig):

BEST AVAILABLE COPY

Melamincyanurat (DSM, NL)  
 Melaminphosphat (DSM, NL)  
 Benzoguanamin (SKW, D)  
 Allantoin (Soc. Francaise Hoechst, F)  
 Glycoluril (Soc. Francaise Hoechst, F)  
 TPS—THEIC = oligomerer Terephthalsäureester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats (nach EP-A-584 562).

Antioxidantien:

Hostanox® O 10 (Hoechst AG, D)  
 Hostanox® PAR 24 (Hoechst AG, D).

## 2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Polyesterformmassen

Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem angegebenen Verhältnis mit dem Polyestergranulat und Antioxidantien vorgemischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230°C bis 260°C eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, gekühlt und granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Masstemperaturen von 240 bis 270°C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele in denen MEPAL als alleinige Flammschutzkomponente in glasfaserverstärktem PBT (Celanex® 2300 GV1/30) bzw. unverstärktem PBT (Celanex® 2500) eingesetzt wurde. Die Ergebnisse der Beispiele, in denen MEPAL in Kombination mit erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Verbindungen geprüft wurden, sind in den Tabellen 2 und 3 aufgelistet. Alle Mengenangaben sind als Gew.-% aufgeführt und beziehen sich auf das fertige Polyestercompound einschließlich Flammschutzrüstung.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiele. Aluminiumsalz der Ethylmethylphosphinsäure in PBT

PBT	MEPAL [%]	Hostanox® O 10 [%]	Hostanox® PAR 24 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5mm)
Celanex® 2300 GV 1/30	15	0,15	0,2	V1
Celanex® 2300 GV 1/30	20	0,15	0,2	V0
Celanex® 2500	10			V2
Celanex® 2500	15			V0

Tabelle 2

Beispiele. Aluminiumsalz der Ethylmethylphosphinsäure in Kombination mit verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen in PBT (Celanex® 2300 GV 1/30)

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	O 10 [%]	PAR 24 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5mm)
10	TPS-THEIC	10	0,15	0,2	V1
15	TPS-THEIC	5	0,15	0,2	V0
15	Allantoin	10	0,15	0,2	V0
15	Benzoguanamin	10	0,15	0,2	V0
10	Benzoguanamin	10	0,15	0,2	V1
10	Melamincyanurat	10	0,15	0,2	V0
10	Melamincyanurat	5	0,15	0,2	V0
10	Melaminphosphat	10	0,15	0,2	V0
10	Glycoluril	10	0,15	0,2	V0

Tabelle 3

Beispiele. Aluminiumsalz der Ethylmethylphosphinsäure in Kombination mit verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen in PBT (Celanex® 2500)

MEPAL [%]	Synergist	Menge Synergist [%]	O 10 [%]	PAR 24 [%]	Klasse nach UL 94 (1,5mm)
8	TPS-THEIC	7	0,15	0,2	V0
5	Melamin-cyanurat	5	0,15	0,2	V2
8	Melamin-cyanurat	7	0,15	0,2	V0

Aus den Beispielen geht hervor, daß stickstoffhaltige Verbindungen in der erfindungsgemäßen Kombination mit dem Aluminiumsalz der Ethylmethylphosphinsäure eine sehr gute flammhemmende Wirkung zeigen. Die Menge an Aluminiumsalz der Ethylmethylphosphinsäure bezogen auf das fertige Polyestercompound, die nötig ist, um eine VO-Einstufung nach UL 94 zu erreichen, kann in der synergistischen Kombination deutlich verringert werden.

#### Patentansprüche

1. Synergistische Flammenschutzmittel-Kombination für Polymere, insbesondere für Polyester, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der in der Beschreibung definierten Formeln (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere, worin  $R^1, R^2 C_1 - C_6$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1 - C_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt;

$R^3 C_1 - C_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt;  $C_6 - C_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen, -Aryalkylen;

M Calcium-, Aluminium-, Zink-, vorzugsweise Aluminium-Ionen;

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;

x 1 oder 2

bedeuten,

und als Komponente B eine Stickstoffverbindung der in der Beschreibung definierten Formeln (III) bis (VII) oder ein Gemisch hiervon, worin

$R^4$  bis  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_5 - C_{16}$ -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer  $C_1 - C_4$ -Hydroxyalkyl-Funktion,  $C_2 - C_6$ -Alkenyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy,  $C_6 - C_{12}$ -Aryl sowie  $-O-R^4$  und  $-N(R^4)R^5$  oder N-alicyclisch oder N-aromatisch bedeuten, mit der Maßgabe, daß  $R^4$  bis  $R^6$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

$R^7$  bis  $R^{11}$  die gleichen Gruppen kennzeichnen wie  $R^4$  bis  $R^6$ , mit Ausnahme der Substituenten  $-N(R^4)R^5$ , N-alicyclisch und N-aromatisch.

2. Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melaminpyrophosphat handelt.

3. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2 zur flammfesten Ausrüstung von Polymeren, insbesondere von Polyestern.

4. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 20, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymercompound, eingesetzt werden.

5. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Kombination gemäß Anspruch 1 oder 2.

6. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um Polyester handelt.